

10/ 517 593

#2

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

PCT/JP03/07978

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 6月24日
Date of Application:

REC'D 08 AUG 2003

出願番号 特願2002-182340
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-182340]

WIPA PCT

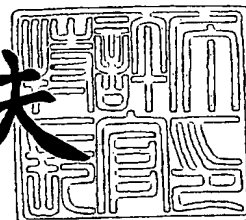
出願人 日本合成化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-305906

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-031

【提出日】 平成14年 6月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 29/04
B32B 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 井上 馨

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 守山 隆雅

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所内

【氏名】 山本 剛夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004101

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【代表者】 下坂 雅俊

【電話番号】 0726(43)2207

【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 知的財産グループ

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061012

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物およびその多層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）および250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）が水溶性であることを特徴とする請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】 250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）が、アントラキノンスルホン酸ナトリウムまたはアントラキノンジースルホン酸ナトリウムであることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）の含有量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）に対して0.5～10重量%であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項5】 さらに酸（C）を250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）に対して0.001～0.5当量含有することを特徴とする請求項1～4いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】 含水率が20～60重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）と250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）を押出機内で熔融混合して得られたことを特徴とする請求項1～5いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 いずれか記載の樹脂組成物の層を中間層とし、内外層の少なくとも 1 層がポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれる樹脂を含有する層であることを特徴とする積層構造体。

【請求項 8】 内外層がいずれもポリオレフィン系樹脂を含有する層であることを特徴とする請求項 7 記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）組成物およびその多層構造体に関し、更に詳しくは、酸素バリア性、外観性に優れ、特に高温で加工したときの成形安定性に優れ、更には層間接着性にも優れた積層構造体を得るのに有用な EVOH 組成物および該組成物を用いた多層構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、EVOHは、ガスバリア性、透明性、熔融成形性等に優れた樹脂であり、食品用包装材として用いられた時には、機能的に酸素を遮断して食品の劣化を抑制できることが知られている。

そして、最近では、食品の安全性を高めるために更なる酸素バリア性が求められており、また、これまでは金属缶やガラス瓶で保存されてきた酸素に非常に敏感な食品についても、使い易さからプラスチック容器に置き換える傾向があり、この場合にも、より高い酸素バリア性が要求されている。

【0003】

また、一方では、外部からの酸素だけでなく、食品を包装した際の包装体中に残存する酸素についても食品を劣化させる可能性があり、該酸素を除去することも望まれるようになってきた。

このような背景から、物理的に外部からの酸素を遮断するだけでなく、内部の酸素が吸収できる樹脂組成物の検討もなされている。

【0004】

たとえば、特開平 8-238726 号公報には、物理的酸素遮断層と化学的酸素吸収層の少なくとも 2 層を有し、化学的酸素吸収層がアルミニウムを主体とする合金を含有している積層体が記載され、特開平 11-151783 号公報には、中間層として、酸素バリア性層と酸素吸収性層を用いて、該酸素吸収性層に熱可塑性樹脂、還元鉄及びハロゲン化金属の組成物を採用した積層体が記載され、特表平 8-504851 号公報には、アントラキノン系化合物とポリマーが含まれる組成物を中間層とした積層体が記載され、特表平 11-504666 号公報には、アントラキノン系化合物を酸素不透過性の区画やマイクロカプセル内に入れた酸素捕獲材料が記載され、特開平 3-197566 号公報には、EVOH に多価フェノール及び電子供与性物質を添加した組成物を中間層とする積層構造物が記載され、特表平 8-502202 号公報には、不飽和炭化水素結合を有するポリマーにコバルト触媒及び光開始剤を含有させた組成物を用いた積層構造体が記載され、更に米国特許第 6037022 号公報には、EVOH に炭酸鉄を含有させた組成物を有する積層体を用いた食品容器が記載され、また、特開平 2-298579 号公報には、EVOH に還元鉄を含有させた組成物を用いた積層体が記載されている。

【0005】

上記の各開示技術について、さらなる改良検討を行って、本出願人は EVOH および 2, 3, 6, 7 位の少なくとも一つに置換基を有する置換 9, 10-アントラキノンを含む樹脂組成物の層を有する多層構造体を提案した（特願 2001-299898 号）。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、本出願人が提案した上記の多層構造体は、220℃前後の通常の熔融成形温度域で製造されるときには、成形性に優れ、層間接着性、耐ピンホール性、耐デラミ性等に優れた多層構造体を得ることができるが、最近では市場から高速成形性の良好な樹脂組成物が要求されており、それに伴って成形温度も従来の 220℃前後から、250℃前後と比較的高温で成形する場合があります、かかる温度で成形したときには、成形安定性が低下し、層間接着性もやや低下する

ことが判明して改善の余地がでてきた。

【0007】

【問題点を解決するための手段】

そこで、本発明者等は上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、EVOH (A) および250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン (B) を含有する樹脂組成物が上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】

また、本発明においては、上記の (A) 及び (B) を含有する樹脂組成物を得るにあたって、含水率が25～60重量%のEVOH (A) に250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン (B) を押出機内で溶融混合して得ることにより、本発明の作用効果が顕著に発揮されるものである。

【0009】

さらに、本発明においては、酸 (C) を250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン (B) に対して0.001～0.5当量含有させることによって更に本発明の効果が発揮されるものである。

【0010】

また、本発明の樹脂組成物を用いた多層構造体の具体的な層構成としては、該樹脂組成物の層を中間層とし、かつ内外層の少なくとも1層がポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれる樹脂を含有する層であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いるEVOH (A) としては、特に限定されないが、エチレン含有量は5～50モル% (更には10～50モル%、特には20～50モル%、殊に

25～50モル%)が好ましく、かかるエチレン含有量が5モル%未満では耐水性が不十分となり、逆に50モル%を越えるとガスバリア性が低下して好ましくない。

【0012】

また、酢酸ビニル成分のケン化度は90モル%以上（更には95モル%以上、特には99モル%以上、殊に99.5モル%以上）が好ましく、かかるケン化度が90モル%未満ではガスバリア性や耐熱性が不十分となって好ましくない。

【0013】

さらに、メルトフローレート (MFR) (210℃、荷重2160g)は、0.1～50g/10分（更には1～30g/10分、特には2～20g/10分、殊に5～15g/10分）が好ましく、該MFRが0.1g/10分未満では、溶融成形時に樹脂圧が高くなって成形が困難となり、逆に50g/10分を越えると、得られる成形物の耐ピンホール性が低下して好ましくない。

【0014】

上記のEVOH (A)は、本発明の目的を逸脱しない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アル

コキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。また、EVOH（A）として、例えば特開昭60-144304号公報に記載の如きケイ素を含有したEVOHを用いることも可能である。

【0015】

また、本発明で用いられる250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下で、かつ2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）（以下、単にアントラキノン（B）と記すことがある）は、まず250℃で60分放置したときの加熱重量減少率が5%以下（さらには4%以下、特には3%以下）であることが必要で、かかる加熱重量減少率が5%を越えると、250℃での成形安定性が低下して本発明の目的を達成することが困難となる。

【0016】

なお、かかる加熱重量減少率は、例えば熱天秤TGAを用いて、250℃で60分放置したときの重量減少から求めることができ、より具体的にはパーキンエルマー社製の「熱天秤TGA TG8120」等を用いて測定することができる。かかる加熱重量減少率の測定にあたっては、測定前にアントラキノン（B）を十分に乾燥する必要がある、また、結晶水として含有している水分も除く必要がある。水分以外に低温での気化成分が殆どない場合はTGA測定において100～120℃で10～60分程度、重量減少が収まるまで放置し、そののち250℃に昇温して重量減少を測定することができる。低温での気化成分が多い場合は、TGA測定で発生した気化成分を炭酸カルシウムを詰めた管に通し、その重量変化を確認する方法や、アントラキノンをアンプル中に密封し、250℃に保持したのちアンプル中のガスをガスクロマトグラフィー-重量分析（GC-MS）

で成分分析することにより気化成分中の水分を測定することができる。しかし、100～120℃において水分以外の気化成分が多い場合は250℃では更により重量変化が5%を大きく越えるのが通常である。

【0017】

また、かかるアントラキノン (B) は、2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有することも必要で、該置換基としては、特に限定されず、例えば、ニトロ基、スルホンアミノ基、スルホン酸塩基などを挙げることができ、好適にはスルホン酸塩基を置換基とするアントラキノン (B) が用いられ、後述のような水溶性を付加する意味では、特にスルホン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0018】

上記のアントラキノン (B) の中でも、EVOH (A) との相溶性を考慮すれば水溶性のものが好ましい。なお、かかる水溶性とは25℃での水への溶解度が0.1%以上であることを意味する。

【0019】

本発明の樹脂組成物は、上記の如きEVOH (A) 及びアントラキノン (B) を含有してなるもので、その含有 (配合) 割合については特に限定されないが、EVOH (A) に対してアントラキノン (B) を0.5～10重量%含有させることが好ましく、かかる含有量が0.5重量%未満では、酸素吸収能が低下するため酸素透過量が増加し、逆に10重量%を越えると外観が悪化したりEVOHのガスバリア性が低下するためかこのときも酸素透過量が増加して好ましくない。かかる含有量の更に好ましい下限は1重量%であり、更に好ましい上限は8重量%で特には6重量%である。

【0020】

上記の樹脂組成物を製造するに当たっては、特に制限はなく、EVOH (A) とアントラキノン (B) を混合すれば良いのであるが、含水率が20～60重量% (さらには25～50重量%、特には25～40重量%) のEVOH (A) にアントラキノン (B) を配合することが好ましく、かかる含水率が20重量%未満ではアントラキノン (B) が十分に溶解するだけの水がない為か、フィルムにした場合に異物の量が多くなる傾向にあり、逆に含水率が60重量%を越えると

EVOH (A) からアントラキノン (B) を含んだ水が容易に排斥されてしまう為か、このときもフィルムにした場合に異物の量が多くなる傾向にあり好ましくない。

【0021】

かかる含水したEVOH (A) を得るには、特に限定されないが、通常EVOHの溶液を凝固液中にストランド状に押出して凝固させ、その後に切断してペレット状にしてから、水洗浄処理することが行われており、かかる諸工程中においてEVOHの含水率を20～60重量%に調整すればよい。

【0022】

なお、上記の含水率の測定方法についてはEVOHを電子天秤にて秤量 {W1 (g)} 後、150℃に維持された熱風オープン型乾燥器にいれ、5時間乾燥させた後、デシケーター内で30分間放冷して、重量を秤量 {W2 (g)} し、次式にて算出する。

$$\text{含水率 (\%)} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

【0023】

かかるEVOH (A) とアントラキノン (B) を混合するにあたっては、工業的には、単軸或いは2軸の熔融押出機に含水率20～60重量%のEVOH (A) およびアントラキノン (B) を供給し、押出機内で熔融混合して樹脂組成物とすることが好ましい。特に2軸押出機を用いる方が、EVOH (A) とアントラキノン (B) の混合性が良好となる点で好ましい。また、該樹脂組成物の押出機内での滞留時間は20秒以上、20分以内とすることが望まれる。

【0024】

通常、上記の熔融混合された樹脂組成物はストランド状に押出され、さらにペレット状にカッティングされ、必要に応じて乾燥機等で乾燥されたり、あるいは押出機内でベント部から水を真空ポンプ等により除去して含水率を低下させた後にストランド状に押出され、ペレット状にカッティングされたりする。

【0025】

かくして、本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、本発明においては、高温での成形安定性を更に向上させるために、アントラキノン (B) に対して0.

0.01~0.5当量（さらには0.005~0.2当量、特には0.01~0.1当量）の酸（C）を含有させることも好ましく、かかる酸（C）としては特に限定はされないが、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、アジピン酸、安息香酸、クエン酸、ニコチン酸などの有機酸、塩酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸、硼酸等の無機酸が挙げられる。更に長期にわたる成形安定性を付与するには上記の中でもクエン酸、ニコチン酸が好ましい。

【0026】

なお、本発明の樹脂組成物には、上記の（A）～（C）以外にも本発明の目的を逸脱しない範囲において、酸（酢酸、ホウ酸、リン酸等）のアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム等）、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩、飽和脂肪族アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えばエチレンビスステアリン酸アミド等）、脂肪酸金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩を除く）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等）などの滑剤、無機塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサングリコール等の脂肪族多価アルコールなど）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、乾燥剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤（例えばタルク微粒子等）、スリッパ剤（例えば無定形シリカ等）、充填材（例えば無機フィラー等）、他樹脂（例えばポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等）等を配合しても良い。但し、その量は該組成物の重量を超えるものではない。また、他のEVOH（エチレン含有量、ケン化度、MFR等の異なるEVOH）等を配合しても良い。

【0027】

本発明の樹脂組成物は、多層構造体に有用で、かかる多層構造体について以下

に説明する。

かかる多層構造体は、上記の樹脂組成物の層を少なくとも一層含むもので、該多層構造体を製造するに当たっては、該樹脂組成物からなる層の片面又は両面に他の基材を積層すればよく、その積層方法としては、例えば該樹脂組成物からなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には該樹脂組成物からなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0028】

上記の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂が用いられ、中でもボトル等の容器に適用する時には、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。

【0029】

かかるポリオレフィン系樹脂としては、具体的に直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレ

フィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものやこれらのブレンド物などの広義のポリオレフィン系樹脂を挙げることができ、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アイオノマーが、得られる積層包装材の耐屈曲疲労性、耐振動疲労性等に優れる点で好ましい。

【0030】

特に、密度 $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ のエチレン- α -オレフィン共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンが好ましく用いられ、密度が上記範囲より小さいときは、積層包装材の機械的諸物性が不足したり、ブロッキングが発生したりする。逆に、大きいときは、耐屈曲疲労性や耐振動疲労性等が不十分となることがあり好ましくない。なお、ここで言う密度とは、 20°C において JIS K6760 によって測定される値であり、エチレン- α -オレフィンとは、エチレンとブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の炭素数18以下の共重合体である。これらの中でも炭素数が4～8のオレフィンを用いたエチレン- α -オレフィン共重合体が好適に用いられる。

【0031】

上記の直鎖状低密度ポリエチレンにおいては、更に、シングルサイト触媒の存在下に製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体であることが、本発明の効果をより発現できうる点で好ましい。シングルサイト触媒とは、現行のチーグラ-触媒やフィリップス触媒が活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一（シングルサイト）である特徴を有する触媒のことであり、代表的なものとしてメタロセン系触媒等が挙げられる。具体的な商品名としては、『カーネル』（日本ポリケム社製）、『エボリユー』（三井化学社製）、『エグザクト』（エクソンケミカル社製）、『アフィニティー』（ダウケミカル社製）などが挙げられる。

【0032】

かかるポリアミド系樹脂としては、具体的に、ポリカプラミド（ナイロン6）

、ポリー ω -アミノヘプタン酸（ナイロン7）、ポリー ω -アミノノナン酸（ナイロン9）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）、ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン108）、カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ ω -アミノノナン酸共重合体（ナイロン6／9）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン12／66）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体（ナイロン26／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66／610）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド／テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられ、本発明においては、これらの1種または2種以上のブレンド物を用いることができる。

【0033】

また、ポリアミド系樹脂の分子末端のカルボキシル基および／またはアミノ基が、アルキルモノカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルモノアミン、アルキルジアミン等で調整（変性）されたものを用いることもできる。

【0034】

かかるポリエステル系樹脂としては、具体的に、芳香族ジカルボン酸またはこれらのアルキルエステルとグリコールを主成分とする縮合重合体が挙げられ、代

表的にはエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするものが好ましい。さらに、加工性、強度等を大幅に損なわない範囲で共重合成分を含有させることも可能で、そのような共重合成分として、酸成分としては、イソフタル酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体の他、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

【0035】

また、グリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールの他、グリセリン、1, 3-プロパンジオール、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0036】

エチレンテレフタレート単位の含有量は、75～100モル%、好ましくは85～100モル%程度である。また、好ましい固有粘度（フェノールとテトラクロルエタンの50重量%/50重量%の混合溶剤中、温度30℃にて測定）は、0.5～1.3dl/g（更には0.65～1.2dl/g）である。

【0037】

次に、代表的には、エチレンテレナフタレートを主たる繰返し単位とするものが挙げられる。上記と同様の共重合成分を含有させることも可能であり、エチレンテレナフタレートの含有量は、75～100モル%、好ましくは85～98モル%程度である。また、好ましい固有粘度は0.4～1.2dl/g（更には

0.55～1.0dl/g)である。

【0038】

また、上記エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレナフタレート系樹脂をブレンドして使用することも、ガスバリア性や紫外線遮断性、溶融成形性が向上する点で好ましく、その場合のブレンド比率は、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が5～90重量%、更には15～85重量%であり、エチレンテレナフタレート系ポリエステル樹脂が95～10重量%、更には85～15重量%である。

更に、諸特性を大幅に損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂や添加剤を配合することも可能で、熱可塑性樹脂としては、MXD-6ナイロン、ポリカーボネート、ポリアリレート、液晶ポリマー等が挙げられる。

【0039】

また、上記の樹脂組成物から一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、本発明の目的を逸脱しない範囲において、上記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート及びその無機物蒸着体、織布、不織布、金属綿状、木質等）も使用することは可能である。

【0040】

本発明の多層構造体の層構成としては、樹脂組成物からなる層をa (a_1 、 a_2 、...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb (b_1 、 b_2 、...)とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_1/b_2/a/b_3/b_4$ 、 $a_1/b_1/a_2/b_2$ 等任意の組み合わせが可能で、特に $b/a/b$ または $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ の層構成が好ましい。また、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)一鞘(b)型、芯(b)一鞘(a)型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0041】

なお、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸又はその無水物をオレフィン系重合体（上述の広義のポリオレフィン系樹脂）に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレンープロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンーエチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレンー酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001～3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、該樹脂組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレンープロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0042】

上記の多層構造体の最も好ましい積層構造体の具体的な形態としては、ボトルの場合には、内外層にポリオレフィン系樹脂やポリエステル系樹脂を配したポリエチレン層／接着性樹脂層／樹脂組成物の層／接着性樹脂層／ポリエチレン層、ポリプロピレン層／接着性樹脂層／樹脂組成物の層／接着性樹脂層／ポリプロピレン層、ポリエステル樹脂層／樹脂組成物の層／ポリエステル樹脂層やポリエステル樹脂層／樹脂組成物の層／ポリエステル樹脂層／樹脂組成物の層／ポリエステル樹脂層等が、フィルムの場合には、ポリエチレン樹脂層／接着性樹脂層／樹脂組成物の層／接着性樹脂層／ポリエチレン樹脂層、ポリエチレン樹脂層／接着

性樹脂層／ポリアミド系樹脂／樹脂組成物の層／接着性樹脂層／ポリエチレン樹脂層、ポリアミド系樹脂層／樹脂組成物の層／ポリアミド系樹脂層、ポリエチレン樹脂層／接着性樹脂層／ポリアミド系樹脂層／樹脂組成物の層／ポリアミド系樹脂層等がそれぞれ挙げられる。

【0043】

多層構造体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は $5 \sim 500 \mu\text{m}$ （更には $10 \sim 200 \mu\text{m}$ ）、b層は $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ （更には $30 \sim 1000 \mu\text{m}$ ）、接着性樹脂層は $5 \sim 400 \mu\text{m}$ （更には $10 \sim 150 \mu\text{m}$ ）程度の範囲から選択される。a層が $5 \mu\text{m}$ 未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に $500 \mu\text{m}$ を越えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が $5 \mu\text{m}$ 未満では剛性が不足し、逆に $5000 \mu\text{m}$ を越えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ重量が大きくなり好ましくなく、接着性樹脂層が $5 \mu\text{m}$ 未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に $400 \mu\text{m}$ を越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。

また、本発明の多層構造体の各層には、成形加工性や諸物性の向上のために、前述の各種添加剤や改質剤、充填材、他樹脂等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することもできる。

【0044】

該多層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該多層構造体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート、延伸容器、延伸ボトル等の成形物が得られる。

【0045】

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞り成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式

も採用できる。延伸温度は60～170℃、好ましくは80～160℃程度の範囲から選ばれる。

【0046】

延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

例えば、多層シートや多層フィルムからカップやトレイ状の多層容器を得る場合は、絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。

【0047】

さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）などが挙げられる。

また、多層容器を製造するときには、共射出成形機等を用いて、直接多層容器を得ることもできる。

【0048】

かくして得られた多層構造体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる多層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0049】

上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、ジュース、炭酸飲料、ビー

ル、ワイン等の飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料などの各種の容器として有用であるが、本発明の多層構造体は、特に液状食品（飲料品を含む）等の容器に有用である。また、本発明の多層構造体は、ボイル処理やレトルト処理用の包装体にも好適に利用することができる。

【0050】

かくして、ガス（酸素）バリア性、成形安定性に優れ、更には耐デラミ性や耐ピンホール性に優れた本発明の多層構造体を得られるのであるが、かかる多層構造体の酸素バリア性、特に酸素捕捉能を十分に発揮させる為には、多層構造体中の樹脂組成物に紫外線（UV）又は電子線（EB）を照射させる必要がある。装置のコストやランニングコストと点から、UV照射を採用することが好ましい。かかるUV照射の方法としては特に限定されるものではないが、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等をUVの発生源として、UVを該積層構造体に照射すればよい。尚、該樹脂組成物の層が表面に配されていないときは、表面層に透明性の高い層を設けたりして、UVが通過して該樹脂組成物の層に達するように配慮することは言うまでもない。

UVの照射量は、該樹脂組成物中の（B）成分の量や積層構造体の用途等により一概に言えないが、 $200 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ （更には $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ ）程度UV照射を行えばよい。

【0051】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0052】

実施例 1

含水率35%のEVOH（A）[エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR 12 g/10分]と9,10-アントラキノーン- β -スルホン酸ナトリウム（B）[250℃で60分の加熱重量減少率が0.1%]を水を除くEVOH（A）に対して添加量が3%となるように2軸押出機（ $3.0 \text{ mm } \phi$ 、

L/D=42、熔融温度95℃)に供給して熔融混合を行い、ストランド状に押し出された樹脂組成物をベルト上で冷却した後、ペレタイザーで切断して、樹脂組成物のペレットを得た。ペレットを90℃の真空乾燥機で1晩乾燥した後、さらに140℃で4時間、窒素気流下の流動乾燥機で乾燥した。

得られた樹脂組成物(ペレット)を用いて、下記の要領で、多層構造体を製造して、その評価を行った。

【0053】

〔多層構造体—多層フィルム—の製造〕

次いで、得られた樹脂組成物(ペレット)、ポリエチレン[高密度ポリエチレン、日本ポリケム社製『ノバテックHD HB431』、MFR0.35g/10min(190℃、荷重2160g)]、及び接着性樹脂[無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン、三菱化学社製『モディックAP H521』]を用いて、フィードブロック3種5層の多層Tダイを備えた多層押出装置に供給して、ダイ温度250℃の加工温度で、ポリエチレン層/接着性樹脂層/樹脂組成物の層/接着性樹脂層/ポリエチレン層の層構成(厚み40/5/20/5/40μm)を有する本発明の多層構造体(多層フィルム)を得た。

得られた多層フィルムの外観性、成形安定性、層間接着性、耐ピンホール性、酸素バリア性の評価を以下の要領で行った。なお、成形安定性については、ダイ温度220℃の加工温度で多層構造体を成形したときの評価も行った。

【0054】

(外観性)

多層シートの表面を顕微鏡で観察して、樹脂組成物の層に存在する直径0.1mm以上の異物の個数(10cm×10cm当たり)を調べて以下のように評価した。

○・・・0～1個

△・・・2～5個

×・・・6個以上

【0055】

(成形安定性)

上記の多層フィルムの製造をはじめて、1時間後と10時間後の押出機のトルクを10分間調べて、その平均値から下記のように安定度(%)を算出して以下のように評価した。

安定度(%) = $\frac{|10\text{時間後のトルク} - 1\text{時間後のトルク}|}{1\text{時間後のトルク}} \times 100$

○・・・10%未満

△・・・10%～15%未満

×・・・15%以上

【0056】

(層間接着性)

多層フィルムをMD方向に1cm、TD方向に10cmの長方形に切断し、23℃、50%RH雰囲気中で、接着性樹脂層と樹脂組成物の層の剥離強度(g/cm)をTピール法(100mm/minの引張速度)で測定した。

【0057】

(耐ピンホール性)

ゲルボフレックステスターで500回の屈曲を行った後の多層フィルムの酸素透過度測定[MOCON社製『OXTRAN2/20』を用い、等圧法(MOCON法)により、23℃、80%RHの条件下で測定]を行い、屈曲を行なう前の酸素透過度の測定値に対する比率(屈曲後の酸素透過度/屈曲前の酸素透過度)を算出して、以下のように評価した。

○・・・1.2未満

△・・・1.2～2.0未満

×・・・2.0以上

【0058】

(酸素バリア性)

1000mJ/cm²のエネルギー量のUV照射された多層フィルムの、23℃、80%RHにおける酸素透過量を上記の方法に準じて測定し、その積算酸素透過量が1m²あたり5ccを越えるまでの日数を調べた。

【0059】

実施例 2

実施例 1 において、9, 10-アントラキノーン- β -スルホン酸ナトリウムを 1.5% となるよう供給した以外は同様に行って樹脂組成物（ペレット）を得て、同様に評価を行った。

【0060】

実施例 3

実施例 1 において、ニコチン酸をアントラキノーン（B）に対して 0.05 当量になるように添加し熔融混練した以外は同様に行って樹脂組成物（ペレット）を得て、同様に評価を行った。

【0061】

実施例 4

実施例 3 において、EVOH（A）として、エチレン含有量 44 モル%、ケン化度 99.8 モル%、MFR 12 g/10 分（210℃ 2160 g）の EVOH に 30% の水を含んだ EVOH を用いた以外は同様に行って樹脂組成物（ペレット）を得て、同様に評価を行った。

【0062】

実施例 5

実施例 1 において、9, 10-アントラキノーン- β -スルホン酸ナトリウムに変えて 9, 10-アントラキノーン-2, 6-ジスルホン酸ナトリウム [250℃ で 60 分の加熱重量減少率が 0.1%] を EVOH（A）に対して添加量が 3% となるよう供給した以外は同様に行って樹脂組成物（ペレット）を得て、同様に評価を行った。

【0063】

比較例 1

実施例 1 において、9, 10-アントラキノーン- β -スルホン酸ナトリウム（B）を添加しなかった以外は同様に行って樹脂組成物（ペレット）を得て、同様に評価を行った。

【0064】

比較例 2

実施例 1 において、9, 10-アントラキノーン- β -スルホン酸ナトリウム (B) に変えて、2-*t*-ブチル-9, 10-アントラキノーン (B) [250℃で60分の加熱重量減少率95%] を使用して含水率35%のEVOH (A) との溶融混練を試みたが、均一な溶融混練ができなかったため、含水率0.2%のEVOH (A) と230℃にて溶融混練を行い、ペレット化して、実施例 1 と同様に評価を行った。なお、ペレットの含水率は0.15%で乾燥の必要はなかった。

【0065】

比較例 3

実施例 1 において、EVOH (A) に変えて、LDPE (日本ポリケム社製「ノバテックLDLF660H」) を用いたが、LDPEは95℃で溶融混練することができなかったため、比較例 2 と同様に230℃で溶融混練を行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

【0066】

比較例 4

実施例 1 において、アントラキノーン (B) に変えて、還元鉄を用いた以外は同様に、行って樹脂組成物 (ペレット) を得て、同様に評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表 1 に示す。

【0067】

	外観性	成形安定性		層間接着性 (g/cm)	耐ピンホール性	酸素バリア性
		220℃	250℃			
実施例 1	○	○	△	350	○	5日
〃 2	○	○	○	320	△	3日
〃 3	○	○	○	380	○	5日
〃 4	○	○	○	320	○	3日
〃 5	○	○	△	340	○	5日
比較例 1	○	○	○	250	△	2日
〃 2	○	○	×	230	△	6日
〃 3	×	×	×	350	*	*

〃 4 × △ △ 60 × 4日

*酸素透過度が大きく、測定可能上限を越えたため評価不可

【0068】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、EVOH (A) および特定のアントラキノン (B) を含有しているため、多層構造体としたときに、外観性、酸素バリア性に優れ、更には成形安定性、耐ピンホール性、層間接着性等に優れ、該樹脂組成物の層を中間層とした多層構造体は、畜肉、ケチャップ、味噌、ビール等の食品の包装用途に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層構造体としたときに、外観性、酸素バリア性に優れ、更には成形安定性、耐ピンホール性、層間接着性等に優れ樹脂組成物およびその多層構造体を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) および 250℃で 60 分放置したときの加熱重量減少率が 5% 以下で、かつ 2, 3, 6, 7 位の少なくとも一つに置換基を有する置換 9, 10-アントラキノン (B) を含有してなる樹脂組成物および該樹脂組成物を中間層とする多層構造体。

特願 2002-182340

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004101]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

氏 名

日本合成化学工業株式会社

2. 変更年月日

1997年 4月 21日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル
タワーイースト

氏 名

日本合成化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.